



## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification <sup>7</sup> : <b>B01F 3/04</b>		A1	(11) International Publication Number: <b>WO 00/67886</b> (43) International Publication Date: 16 November 2000 (16.11.00)
(21) International Application Number: <b>PCT/CA00/00514</b> (22) International Filing Date: 3 May 2000 (03.05.00)  (30) Priority Data: US 2,271,170 5 May 1999 (05.05.99) CA  (63) Related by Continuation (CON) or Continuation-in-Part (CIP) to Earlier Application US 09/307,423 (CIP) Filed on 10 May 1999 (10.05.99)		(81) Designated States: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
<p><b>(71) Applicant (for all designated States except US):</b> CANZONE LIMITED [CA/CA]; c/o Inventures Technologies Incorporated, P.O. Box 21008, Fredericton, New Brunswick E3B 7A3 (CA).</p> <p><b>(72) Inventor; and</b>  <b>(75) Inventor/Applicant (for US only):</b> GLASSFORD, Craig, L. [CA/CA]; 121 Phillips Drive, New Maryland, New Brunswick E3C 1E6 (CA).</p> <p><b>(74) Agent:</b> SEABY, George, A.; Seaby &amp; Associates, 603 – 880 Wellington Street, Ottawa, Ontario K1R 6K7 (CA).</p> <p><b>(54) Title:</b> GAS/LIQUID MIXING APPARATUS AND METHOD</p>			
<p><b>(57) Abstract</b></p> <p>A method and apparatus for mixing discrete, microscopic portions of a gas (e.g. oxygen) in a liquid (e.g. water), wherein the liquid is brought into contact with a liquid repellent side of a microporous membrane, and the gas is contacted with the other side. The membrane, which may be a bundle of hollow fibers, has effective pore pathway diameters generally in the range of 0.01 to 5 <math>\mu\text{m}</math>, and the liquid pressure is regulated not to exceed that of the gas or to cause liquid to pass through the membrane. Gas/liquid mixed in this manner is conveyed and delivered in a low-liquid-turbulence incurring manner to avoid the discrete, microscopic gas portions from combining and proved them with a long retention time in the liquid.</p>			

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-543960

(P2002-543960A)

(43)公表日 平成14年12月24日 (2002.12.24)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
B 0 1 F 3/04  
5/00  
// B 0 1 D 63/02

識別記号

F I  
B 0 1 F 3/04  
5/00  
B 0 1 D 63/02

マーク (参考)  
Z 4 D 0 0 6  
Z 4 G 0 3 5

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 32 頁)

(21)出願番号 特願2000-616905(P2000-616905)  
(86) (22)出願日 平成12年5月3日(2000.5.3)  
(85)翻訳文提出日 平成13年11月5日(2001.11.5)  
(86)国際出願番号 PCT/CA00/00514  
(87)国際公開番号 WO00/67886  
(87)国際公開日 平成12年11月16日(2000.11.16)  
(31)優先権主張番号 2, 271, 170  
(32)優先日 平成11年5月5日(1999.5.5)  
(33)優先権主張国 カナダ(CA)

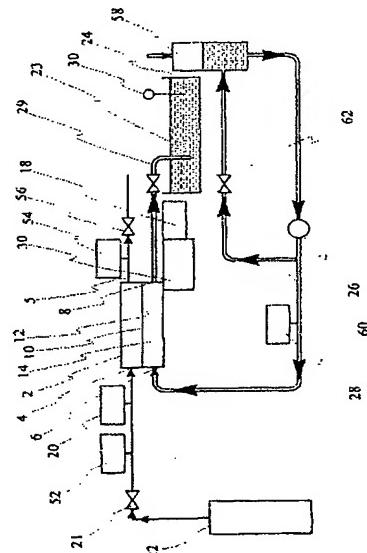
(71)出願人 カンゾーン リミティド  
カナダ国, ニューブランズウィック イー  
3ピー 7エー3, フレデリクトン, ビ  
ー. オー. ボックス 21008, シーノー  
インベンチャース テクノロジーズ イ  
ンコーポレイティド  
(72)発明者 グラスフォード, クレイグ エル.  
カナダ国, ニューブランズウィック イー  
3シー 1イー6, ニュー メリーラン  
ド, フィリップス ドライブ 121  
(74)代理人 弁理士 石田 敏 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 気液混合装置および方法

(57)【要約】

例えば、酸素などの気体の離散した微視的部分を例えば水などの液体の中に混合する方法および装置において、液体が微孔性膜の液体を繰ね返す側面と接触させられ、かつ、気体がその膜の反対側の側面に接触させられる。中空織維の束であってよいこの膜は、一般的に0.01  $\mu\text{m}$ ~5  $\mu\text{m}$ の範囲内の有効細孔通路直径を有し、および、液体圧力が、気体の圧力を越えないように、すなわち、液体が膜を通過しないように調整される。このように混合された気体と液体は、気体の離散した微視的部分が合体することを防止するために、液体の乱流を発生させることが少なく搬送および配送され、および、液体中の長い保持時間が実現される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 気液混合装置において、

- a) 気体入口と、液体入口と、気液混合物出口とを有するケーシングと、
- b) 前記ケーシング内の微孔性膜であって、
  - i) 一般的に $0.01\mu m \sim 5\mu m$ の範囲内の気体／液体接触細孔通路の有効直径と、
  - ii) 混合されるべき液体を撥ね返す側面とを有し、前記ケーシング内部を、前記液体を撥ね返す側面における前記液体入口と前記気液混合物出口との間の液体通路と、前記気体入口からの気体チャンバとに分割する膜と、
- c) 前記ケーシングに連結されている流体圧力調整手段であって、
  - i) 気体圧力が液体圧力を越えないように、かつ、
  - ii) 加圧された液体が前記膜の細孔を通過しないように前記ケーシング内の気体／液体圧力関係を調整する流体圧力調整手段と、
- d) 前記気液混合物出口に連結されている、液体の乱流を発生させることが少ない気液混合物搬送および配送装置とを有する、気液混合装置。

【請求項2】 前記気体出口が前記ケーシングから設けられており、前記微孔性膜が、前記ケーシング内の一體状に束ねられた複数の互いに類似した微孔性の中空纖維のうちの1つの纖維であり、第1の支持手段が前記纖維束の一方の端部に位置して、前記纖維束のその端部を封止し、前記纖維束のその端部の前記纖維の開口端部が前記気体入口と連通し、第2の支持手段が前記纖維束の他方の端部に位置して、前記纖維束のその端部を封止し、前記纖維束のその端部の前記纖維の開口端部が前記気体出口と連通し、および、前記気体入口と前記気液混合物出口とが、液体が前記纖維の外側表面のほぼ全体にわたって流れるように前記ケーシングの反対側に位置している請求項1に記載の装置。

【請求項3】 前記纖維束は織られた目の粗いメッシュ構造の縦糸を備え、中実の撥水性纖維が横糸を形成するように備えられ、前記目の粗いメッシュ構造が巻かれて前記纖維束を形成する請求項2に記載の装置。

【請求項4】 タンクと、液体を前記液体入口に配送するために連結されているポンプとをさらに備え、および、前記液体の乱流を発生させることが少ない

気液混合物搬送および配送装置は、気液混合物を前記タンクに穩やかに配送する  
ように前記タンクに連結されている請求項1に記載の装置。

【請求項5】 前記膜は少なくとも10%の多孔度を有する請求項1に記載  
の装置。

【請求項6】 気体を液体と混合する方法において、

a) ケーシング内で、 $0.01\mu m \sim 5\mu m$ の範囲内の有効細孔通路直径を有  
する微孔性膜の混合液体を撥ね返す側面に混合液体を接触させる段階と、

b) 前記ケーシング内で、前記液体が接触する前記側面とは反対側の前記微孔  
性膜の側面に気体を接触させる段階と、

c) i) 気体圧力が液体圧力を越えないように、かつ、

i i) 液体が前記膜の細孔を通過しないように、前記ケーシング内の気体  
／液体圧力関係を調整して、それによって前記気体の離散した微視的部分を前記  
液体と接触させる段階と、

d) このようにして乱流を発生させることが少なく生じせしめられた気液混合  
物を、前記膜から、前記混合物を収容するための容器に搬送する段階とを備えた  
方法。

【請求項7】 前記微孔性膜は複数の互いに類似した中空纖維のうちの1つ  
の纖維であり、前記気体は前記中空の纖維を通過させられ、一方、前記液体は前  
記中空の纖維の前記液体を撥ね返す外側表面上を通過させられる請求項6に記載  
の方法。

【請求項8】 前記膜は少なくとも10%の多孔度を有する請求項6に記載  
の方法。

【請求項9】 前記液体中における前記気体の離散した微視的部分の保持時  
間を増加させるために、前記収容容器内の気液混合物が凍結させられる請求項6  
に記載の方法。

【請求項10】 前記気体圧力は、前記液体の圧力よりも少なくとも0.0  
7K/0cm低い請求項6に記載の方法。

【請求項11】 前記気体は酸素であり、前記液体は水である請求項6に記  
載の方法。

【請求項12】 前記気体は二酸化炭素であり、前記液体は水である請求項6に記載の方法。

【請求項13】 前記気体は二酸化硫黄であり、前記液体は水である請求項6に記載の方法。

【請求項14】 前記第1および第2の支持手段はエポキシ樹脂のブロックの形である請求項2に記載の装置。

## 【発明の詳細な説明】

### 【0001】

#### 発明の属する技術分野

本発明は気液混合装置および方法に関する。

### 【0002】

#### 発明の背景

有機汚染物質を含む廃液の空気混和のために中空の微孔性纖維を使用することが何年も前に提案されており、例えば、H. Onishi他の1980年1月1日付の米国特許第4,181,604号を参照されたい。

### 【0003】

近年になって、中空の微孔性纖維を使用して気体を気泡形成なく液体中に移動させることが提案されており、例えば、M. J. シーメンス氏の1991年7月23日付の米国特許第5,034,164号を参照されたい。気体を気泡形成なく液体中に移動させることは非常に効率が高く、気体の損失または浪費を著しく減少させる。シーメンス氏（5欄、27～48行）は、纖維の内部において138 kPa (20 psi) ~ 414 kPa (60 psi) の高圧力下で、気体がその中を通って拡散する表面を詰まらせる傾向がある屑および微生物の堆積を抑制すると同時に、より高い気体移動速度を実現しつつ気泡の形での気体の損失を防止するための、各纖維の大部分の外側表面上の薄く滑らかで化学的耐久性がある非多孔性の気体透過性ポリマー被覆を開示している。シーメンス氏は、さらに、纖維が被覆されていない場合には、気泡を防止するために、圧力差、すなわち、液体の圧力を超える気体の圧力が13.8 kPa (2 psi) 未満でなければならないということを述べている。しかし、シーメンス氏（4欄、39～42行）は、一般的に水の圧力を少なくとも311 kPa (45 psi) 上回る気体圧力が使用されると述べている。当然のことながら、気泡が形成されない低い気体圧力では、移動が不適切であると考えられており、閉じ込められた液体をファイル膜(file membrane)の外に移動するために十分な気体圧力が必要であると考えられた（4欄、34～36行を参照されたい）。シーメンス氏の装置は有効ではあるが、気体透過性ポリマー被覆が高い気体圧力の使用を必要とし、一方、比較的

低い液体圧力が実現可能な溶存気体濃度を最終的に制限するだろう。

#### 【0004】

さらに、A. J. ルディック氏他の1990年8月21日付の米国特許第4,950,431号では、中空の半透膜纖維からの214 kPa (31 psi) に加圧されたCO<sub>2</sub>がカーボネータ(carbonator)ハウジング内で冷やされた公共水道水と混合される、炭酸水を製造し配送するための装置を提供することが提案されている。水の圧力が中空纖維内のCO<sub>2</sub>圧力に等しいかこれより高い限りは、CO<sub>2</sub>が気泡形成なしに水中に直接吸収されることが述べられている(4段、13～31行)。CO<sub>2</sub>は、カーボネータハウジングの内部をCO<sub>2</sub>のレベルすなわち214 kPa (31 psi) に加圧された状態に維持しつつ炭酸水の配達のための駆動力を提供する、ばね偏倚スプール弁を有する投入通路によって供給される(4段、2～8行)。さらに、カーボネータハウジングに送り込まれる水の圧力が214 kPa (31 psi) よりも高い場合には、カーボネータは、計量分配装置動作中に単純なインライン連続カーボネータとして機能する。

#### 【0005】

ルディック氏他は、大気圧で気泡を発生させる炭酸水の生産と配達に关心を持っている。この場合には、CO<sub>2</sub>が気泡形成なく水中に直接吸収されることが可能であるが、ルディック氏他の装置によって計量配分されることによって大気圧にガス抜きされる時に、CO<sub>2</sub>の被吸収部分が、容易に合体して炭酸飲料の形で発泡するのに十分な大きさであることが必要である。これが生じるためには、炭酸水は乱流状態でカップに配達されなければならない。

#### 【0006】

シーメンス氏の方法とルディック氏他の方法は有用であるが、気体を液体の中に移動させる方法をさらに改善することが必要とされているだけでなく、さらには、気体が合体して気泡の形で液体から抜け出していく前に気体の微視的部分が液体中に離散した状態のままである滞留時間すなわち残留時間を増大させることによって、液体中の利用可能な気体の量を増加させることも必要とされている。

#### 【0007】

発明の概要

本発明によれば、

- a) 気体入口と、液体入口と、気液混合物出口とを有するケーシングと、
- b) ケーシング内の微孔性膜であって、
  - i) 一般的に  $0.01 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$  の範囲内の気体／液体接触細孔通路の有效直径と、
    - ii) 混合されるべき液体を撥ね返す側面とを有し、ケーシング内部を、液体を撥ね返す側面における液体入口と気液混合物出口との間の液体通路と、気体入口からの気体チャンバとに分割する微孔性膜と、
  - c) ケーシングに連結されている流体圧力調整手段であって、
    - i) 気体圧力が液体圧力を越えないように、かつ、
      - ii) 加圧された液体が膜の細孔を通過しないようにケーシング内の気体／液体圧力関係を調整する流体圧力調整手段と、
    - d) 気液混合物出口に連結されている、液体の乱流を発生させることが少ない気液混合物搬送および配送装置とを備えている、気液混合装置が提案されている。

#### 【0008】

本発明の幾つかの実施態様では、気体出口がケーシングから設けられており、微孔性膜が、ケーシング内の一體状に束ねられた複数の互いに類似した微孔性の中空纖維のうちの1つの纖維であり、第1のエポキシ樹脂ブロックがこの纖維束の一方の端部に位置して、纖維束のこの端部を封止し、纖維束のこの端部の纖維の開口端部が気体入口と連通し、第2のエポキシ樹脂ブロックが纖維束の他方の端部に位置して、纖維束のこの端部を封止し、纖維束のこの端部における纖維の開口端部が気体出口と連通し、および、気体入口と気液混合物出口とが、液体が纖維の外側表面のほぼ全体にわたって流れるようにケーシングの反対側に位置している。

#### 【0009】

纖維束は、織られた目の粗いメッシュの構造の縦糸を備えてもよく、および、中実の撥水性纖維が横糸を形成する形で備えられており、目の粗いメッシュ構造が巻かれて纖維束を形成する。

## 【0010】

この装置は、さらに、タンクと、液体を液体入口に配送するために連結されているポンプとを備えてもよく、および、液体の乱流を発生させることが少ない気液混合物搬送および配送装置が、気液混合物をタンクに穏やかに配送するようにタンクに連結されている。

## 【0011】

膜が少なくとも10%の多孔度を有することが好ましい。

## 【0012】

さらに、本発明によって、気体を液体と混合する方法が提供され、この方法は

a) ケーシング内において、一般的に $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内の気体／液体接触細孔通路の有効直径を有する微孔性膜の混合液体を撥ね返す側面に、液体を接触させる段階と、

b) ケーシング内において、液体と接触する側面とは反対側の微孔性膜の側面に気体を接触させる段階と、

c) i) 気体圧力が液体圧力を越えないように、かつ、

i i) 加圧された液体が膜の細孔を通過しないように、ケーシング内の気体／液体圧力関係を調整し、それによって気体の離散した微視的部分を液体と接触させる段階と、

d) このようにして乱流を発生させることが少なく生ぜしめられた気液混合物を、微孔性膜から、この混合物を収容するための収容容器に搬送する段階とを備えている。

## 【0013】

微孔性膜は複数の互いに類似した微孔性中空纖維のうちの1つの纖維であってよく、気体はこの中空の纖維の中を通過させられ、一方、液体は、中空纖維の液体を撥ね返す外側表面上を通過させられる。

## 【0014】

収容容器内の気液混合物は、液体中における気体の離散した微視的部分の保持時間を増大させるために凍結させられてもよい。

**【0015】**

気体圧力が、液体圧力よりも少なくとも $0.07\text{K}/0\text{cm}$ 低いことが好ましい。

**【0016】**

本発明が提供されるまでは、例えば、より「強制的な」空気混和手段を必要としなければ従来においては実現不可能だった長時間にわたって酸素を供給するために有酸素プロセスまたは化学プロセスで使用することが可能な有用な新規の製品を提供するために長時間にわたって離散した形で液体中に貯蔵された状態のままで、液体と混合された気体の離散した微視的部分を生じさせることは不可能だった。

**【0017】**

本発明は、公知の気液混合物に比較して、

- a) 過飽和点にいたる、特定の体積の液体中における驚くほど大きな気体の質量を有し、
- b) 気体が液体中において離散した部分の形で分散した状態のままである時間期間が著しく長い新規の気液混合物を提供する。

**【0018】**

液体中における離散部分の形の過飽和状態の気体のこの長い滞留時間は、水中で酸素消費微生物を使用するプロセスにおいて特に有効であり、または、過飽和によって提供される過剰量の酸素が大気中に酸素が失われる前に消費された酸素に取って代わる傾向があるので、酸素によって促進される化学反応において特に有効である。

**【0019】**

これらの驚くべき結果に対する想定可能な説明は、これらの結果が、気体の離散した微視的部分（ナノ部分）が膜の細孔を通過して液体中に非常に広範囲に分散することに起因しているということだろう。気体のこの微視的部分が広く分散した形で液体中に穏やかに移動させられるので、気液混合物が穏やかに取り扱われる場合には、すなわち、乱流が少ない場合には、濃密な集団が、気泡に比較して比較的低い浮力のために、非常に長い残留時間にわたって離散した形で液体中

に浮遊した状態を保つ。液体の圧力よりも高い圧力で気体が液体に入る場合には、気液混合物がどのように取り扱われるかには関わりなく、気体の離散した微視的部分が膨張して液体中での浮力を増大させ液体内の乱流を生じさせて、および、この微視的部分が、濃密な集団のせいで合体して、急速に上方に浮き上がって液体から出していく気泡を形成するので、これらの条件を得ることは不可能である。

#### 【0020】

本発明が、気体と液体とが大気圧よりもわずかに高い圧力を有する場合において下記の実施態様で説明されるということを指摘しなければならない。しかし、気体圧力と液体圧力との間の関係が厳守され、かつ、気液混合物が穏やかに取り扱われ、すなわち、乱流を発生させる圧力変化を被らない場合には、気体と液体とが大気圧または真空であることが本発明の範囲内に含まれている。

#### 【0021】

本明細書では、術語「液体の乱流を発生させることが少ない気液混合物搬送および配送」は、気液混合物が、気体の離散した微視的部分の少なくとも大部分が離散状態のままであるように穏やかに取り扱われるということ、すなわち、例えば、気液混合物が、

- i) 極めて滑らかに搬送され、
- ii) 何らかの圧力変化がある場合にも、穏やかな圧力変化を被るだけであり、
- iii) あらゆる表面上に穏やかに送り込まれるだけであるということを意味する。

#### 【0022】

##### 好適な実施形態の詳細な説明

これらは、当業者によって容易に考慮されることが可能な、本発明の装置に関する設計パラメータである。図1には、気液混合装置が示されており、この装置は、

- a) 気体入口4と、液体入口6と、気液混合物出口8とを有するケーシング2と、

- b) ケーシング2内の微孔性膜10であって、
- i) 一般的に0.01μm~5μmの範囲内の気体／液体接触細孔通路の有効直径と、
    - ii) 混合されるべき液体を撥ね返す側面12とを有し、ケーシング内部14を、撥水性の側面12における液体入口6と気液混合物出口8との間の液体通路と、気体入口4からの気体チャンバとに分割する微孔性膜と、
  - c) ケーシング2に連結されている流体圧力調整手段であって、
    - i) 気体圧力が液体圧力を越えないように、かつ、
      - ii) 加圧された液体が膜の細孔を通過しないように、ケーシング2内の気体／液体圧力関係を調整するための、液体背圧調整器およびゲージ18と気体圧力調整器およびゲージ20とを備えた流体圧力調整手段と、
    - d) 丸いコーナーを有しており、かつ、気液混合物出口8に連結されており、かつ、気液混合物をタンク24に穏やかに配送するためにタンク24の液面23の下方で終端するパイプ29の形の、液体の乱流を発生させることが少ない気液混合物搬送および配送装置とを有する。

#### 【0023】

この装置は、さらに、気体チャンバ2内に集まるかも知れないあらゆる液体を取り除くための気体出口5を有してもよい。気体出口5は、さらに、2つ以上のケーシングを直列流の形に連結するためにも有効である。

#### 【0024】

図1に示す装置は本発明を実証するために使用され、および、気体弁21と、高圧酸素シリンダ22と、気液混合物のための収容容器を形成する上端が開いた気液混合物タンク24と、可変速度液体ポンプ26と、液体圧力調整器およびゲージ28と、溶存酸素分析器30とを有している。パイプ29は、そのパイプ内の気液混合物の状態を観察できるように透明だった。気体流量計52、54が気体弁56と共に備えられていた。液体供給原料はタンク58から供給され、戻り管路60と弁62とによって正確に調節された。

#### 【0025】

図2には、図1に示す部品と同じ部品が同じ参照番号で示されており、これら

の部品の説明に関しては上述の説明を参照されたい。

### 【0026】

図2では、微孔性膜10が中空の微孔性纖維27の束のうちの1つの纖維を備え、その各纖維が液体を撥ね返す外側表面12を有し、エポキシ樹脂円板31、32内に封止されており、一方、円板31、32はそれぞれにOリング34、36によってケーシング2内に封止されている。微孔性纖維27の束と円板31、32とを備えたアセンブリが、ケーシング内に封止されている中央支持管38によって支持されており、この中央支持管38は、円板31、32の間に間隔を空けてプレナムチャンバ40、41を形成する。プレナムチャンバ40は入口4から気体を受け取り、一方、プレナムチャンバ41は出口5を通して気体を流量計54(図1)に送る。

### 【0027】

微孔性纖維の上端部が、プレナムチャンバ40に対して露出された開口端部を円板31の上方に有する。

### 【0028】

微孔性纖維の下端部が、プレナムチャンバ41に対して露出された開口端部を円板32の下方に有する。

### 【0029】

中央支持管38は液体入口6を提供し、および、円板31、32の間のケーシング2の内部の一部分に対する液体出口42を有する。

### 【0030】

気液混合物出口8は2つの互いに類似した出口の一方であり、他方の出口が参考番号9で示されている。出口8、9の両方はパイプ29に連結されている(図1)。

### 【0031】

別の実施形態では、出口8または出口9のどちらかが、さらに気体を濃厚化するために気液混合物を再循環させるために使用される。

### 【0032】

図3では、図1と図2に示されている部品と同じ部品が同じ参考番号で示され

ており、これらの部品の説明に関しては上述の説明を参照されたい。

### 【0033】

図3は、中空の微孔性纖維27(図21)が纖維束の形に巻かれる前のその纖維27の一部分44を示している。微孔性纖維27は、織られた目の粗いメッシュの構造の縦糸を形成し、および、液体を撥ね返す同じ物質の中実の纖維46が横糸を形成する。

### 【0034】

酸素気体が液体の水と混合された試験では、上端が開いたタンク24(図1)が240Lの容積を有し、90cm×45cm×高さ60cmだった。

### 【0035】

中空の微孔性纖維27(図2および図3)の各々は釣り糸の直径にはほぼ等しい外径を有し、および、両方とも撥水性であるポリエチレンまたはポリプロピレンで作られていた。細孔のサイズの範囲は、中空の微孔性纖維の壁を通して予め決められた有効通路直径を生じさせるように、微孔性纖維製造プロセスで調整された。気体が微孔性膜を通り抜けて液体の中へと入る圧力は約40psi(2.6K/cm<sup>2</sup>)だった。中空微孔性纖維の束の比表面積は、体積1立方メートル当たり約3,000平方メートルだった。

### 【0036】

さらに明確に述べると、次の表Iは、試験で使用した2つの互いに異なったポリエチレン纖維の詳細を示している。

【表1】

表I

纖維	$\varepsilon p$	D <sub>o</sub>	D <sub>i</sub>
I	>0.7	~540	~350
II	>0.7	~380	~280

### 【0037】

表 I では、 $\epsilon_p$  はミクロン単位での平均細孔径であり、 $D_o$  はミクロン単位での纖維外径であり、 $D_i$  はミクロン単位での纖維内径である。

### 【0038】

次の表 II は、別の試験のための図 2 に示す装置を形成するモジュールで使用された纖維束の詳細を示す。

【表 2】

表 II

モジュール	L	N o.	D c	D g	纖維
I	31	6400	2.667	7.79	I
II	31	12800	2.667	7.79	II
III	66	6400	2.667	7.79	I

### 【0039】

表 II では、L は cm 単位での纖維長さであり、N o. は纖維束の纖維の数であり、D c は纖維束の内径であり、D s は纖維束の外径である。

### 【0040】

これらの試験では、ポンプ 2 6 に、 $0.17 \text{ m}^3$  (45 ガロン) 収容のタンクであるタンク 5 8 を経由して公共水道水が供給された。加圧された水がポンプ 2 6 から入口 6 に送り込まれた。これと同時に、加圧された酸素が、ケーシング 2 内の酸素圧力が水圧を超えないことを確実にするように注意しながら入口 4 に供給された。(これは、多量の大きな酸素気泡が水の中に入ることを結果的に生じさせ、実際には酸素移動速度を低減させるだろう。) 細孔によって生じさせられた界面区域が、調節された形で酸素を水に移動することを可能にし、この移動のための駆動力は、大気圧における水と高圧における水との間の平衡酸素飽和レベルの差異だった。(例えば、水が露出させられる酸素分圧のほぼ 1 気圧毎に、その平衡酸素飽和レベルが 40 ppm ずつ上昇する。)

### 【0041】

全ての関連した圧力と流量と温度とが記録された。出口8と出口9に存在する酸素含量が、圧力下の溶存酸素を200 ppmまで測定することが可能な分析器30を構成する、特別に設計された溶存酸素計器によって監視された。入口の水／酸素含量が各々の試験前に測定され、飽和レベル(8~12 ppm)にあることが確認された。酸素流量が、計器52を構成する酸素質量流量計によって測定された。

#### 【0042】

理論的には成功ではなかったが、円板31、32に何らかの欠陥が存在する場合に水によって塞がれる可能性がある纖維の孔の中への障害のない流入を維持するために、纖維の中を通って出口5に向かう少量の酸素ページ流が維持された。装置が1時間よりも長く停止させられた場合には、その装置は水で完全に洗浄され、空気を流すことによって乾燥させられた。このことが、纖維の孔の内側での水蒸気の凝縮を防止した。

#### 【0043】

その次に、試験から得られたデータが、標準物質移動「数」(Sherwood、Reynolds、および、Schmidt)を使用して相関させられた。しかし、使用されたこの式の形式は、関連論文に一般的に見出される式とは幾分か異なっていた。その代わりに、この式は、本出願人の経験および未公開の研究と中空纖維システムにおける物質移動に関する本出願人の研究とに基づいている。添付したグラフから明らかであるように、この相関は優れている。

#### 【0044】

これらの相関の結果が図4に示されており、この図では、Sherwood数[SN]が $1/3$ 累乗 $[(Re) * (Sc)^{1/3} * 0.333]$ に対してプロットされている。

#### 【0045】

図4では、正方形の点はモジュールIを使用した結果であり、三角の点はモジュールIIを使用した結果であり、丸の点はモジュールIIIを使用した結果である。

#### 【0046】

図4から理解できるように、相関は優れている。

#### 【0047】

最終的なモジュール製造段階は「纖維の開口」だった。これは、通常は、高速超硬丸の刃によって行われた。その次に、切れ目の「適合度」を測定するためには、「開口した纖維」試験が各モジュールに対して行われた。これは、纖維孔を流れる水の圧力降下を測定することによって行われた。実際の圧力降下が理論的な圧力降下に比較されたので、術語「開口した纖維」は実際は誤った名称である。例えば、以前に使用されたモジュールタイプ1および3は、（刃が鋭利であった時に）95%を越える「開口した纖維」結果を常にもたらした。このことは、纖維の5%が開口していないということは意味せず、（纖維が開口していると開口しているまいと）纖維の5%が開口していないかのようにそのモジュールが挙動しているということを意味した。この試験は、入口損失および出口損失と、あらゆる纖維「真円度」ファクタ、または、流れを阻止するあらゆる障害物を無視した。タイプ2のモジュールは約18%の「開口した纖維」結果を与えた。このことは、纖維孔を降る際の圧力降下が、そうであるべき圧力降下の5倍を超えていたということを意味した。物理的に完全に閉塞している纖維は物質移動に使用されることが不可能である。このことが、モジュールタイプIIに関する予想よりもわずかに低い結果を説明するだろう。一方、纖維孔を降る酸素の実際の流れは非常に小さく、部分的な閉塞または妨害は実際には酸素移動全体に対して非常にわずかな影響しか与えないだろう。

#### 【0048】

何が起こっているのかを理解するために、のこで予め切断したタイプ2とタイプ1のモジュールの各々が、高圧の水噴射で切断された追加の3.1ミリ未満（1/8インチ未満）の切片を有した。さらに、各切片を写真撮影し、2つの切片を比較した。

#### 【0049】

水噴射で切断された切片は物理的により傷が少なく見え、および、熱の発生がないのでエポキシ樹脂の「黄変」がより少なかった。しかし、「開口した纖維」試験の結果は同一だった。写真是、切片の切断側により多くの「破片」があるこ

と、この2つのタイプの纖維の各々において「非真円度」が同じ度合いであることを示した。最初の切断が（エポキシ）破片を放出して纖維孔まで（より遠くまで）送り戻し、より小さい直径の纖維においては閉塞を引き起こすが、より大きな直径の纖維では閉塞をわずかしか生じさせないか全く生じさせないとすることが明らかだろう。

#### 【0050】

一連の過飽和減衰試験が行われ、この試験では、様々な形状の4つの容器が事前の試験からの高酸素飽和水で充填された。これらの容器は数日間にわたって静置された。溶存酸素含量がこの時間期間全体にわたって仔細に監視され、容器内の一定不変の深さで測定を行うように注意が払われた。

#### 【0051】

これらの試験の結果が図5に示されており、この図では、水中の酸素含量 (D O C) (ppm単位) が、高酸素飽和水が容器内に残ることが可能であった時間 (T) (時間単位) に対してプロットされている。

#### 【0052】

図5では、菱形の点と線はガラスタンク (深さ = 54 cm) を表し、正方形の点と線は目盛り付きのシリンダー (深さ = 38 cm) を表し、三角の点と線はプラスチック製バケツ (深さ = 30 cm) を表し、点×と線はガラスビーカー (深さ = 18 cm) を表す。

#### 【0053】

太い水平線は水中の酸素の飽和レベルを表す。

#### 【0054】

試験は、多量の酸素が少なくとも2日間にわたって水中に残留することを示した。

#### 【0055】

試験は、さらに、容器の深さ、したがってプローブの深さが増大するにつれて、減衰速度が明らかに低くなることも示した。

#### 【0056】

試験の結果は、本発明による気体／液体接触装置および方法が高効率であるが

しかし、驚くべきことに、液体圧力が低下して過飽和条件を生じさせると、過剰量の気体（酸素）が液体（水）の中に準溶液（quasi-solution）の形で残留するということを示した。1つの想定可能な説明は、穏やかな取り扱いを伴うこの気体と液体の混合方法が、過飽和が「ナノ気泡（nano bubbles）」の形態をとることを可能にするということである。こうした「ナノ気泡」は、互いに発見し合って合体し、液体（水）の表面に上昇するのに十分なだけ大きくかつ浮遊性がある気泡を形成するためには、長時間要する。別の驚くべき結果は、本発明によって液体（水）中に送り込まれる過剰量の気体（酸素）が、その液体が穏やかに取り扱われる場合には、そうした長時間にわたって液体中に残留することである。液体（水）中における気体（酸素）のこうした長時間の保持は、例えば、消費される酸素と置き換わるのに十分なだけの長時間にわたって過剰量の気体（酸素）が液体（水）中に残留することになる、気体（酸素）を消費する廃液処理または化学処理において、極めて有益だろう。

#### 【0057】

さらに別の試験では、事前の試験によって酸素すでに過飽和にされた水が可撓性の容器（家庭用風船）内に収集され、その次に凍結させられた。この凍結した「高度に酸素飽和された水」が、脱酸素飽和された公共水道水の容器の中に入れられて、風船内で解凍させられた時には、この公共水道水の酸素含量は、風船を含まなかつた同様の対照容器に比べて、1気圧の下では2～3倍急速に増大した。このことから、本発明によって生じさせられた過飽和液体が、例えば生魚または海産物の輸送の場合のように加圧円筒と電動酸素飽和装置とを使用することなしに、液体の酸素飽和が必要とされる場合に使用可能な特有の特性を有することが明らかだろう。

#### 【0058】

さらに別の試験では、事前の試験からの酸素すでに過飽和にされた液体が、鉱物スラリーから銅を溶脱するために使用された。これらの試験の結果が添付した図5と図6に示されており、これらの図では、銅の実収率（C R）%が、酸素または空気がスラリーに加えられた時間（T）（時間単位）に対してプロットされている。

## 【0059】

図6と図7では、正方形の点は、酸化を促進する硫酸第二鉄がスラリーに添加されると同時に空気が気泡の形でスラリー中に送り込まれる公知の酸溶脱プロセスの結果を示し、三角の点は、スラリー中に空気を気泡の形で送り込む代わりに、かつ、硫酸第二鉄を添加せずに、スラリー中の3 ppm～40 ppmの酸素含量を実現するようにスラリー中で過飽和液体を循環させた結果を示す。

## 【0060】

図6の試験では、過飽和が銅抽出を27%増大させ、かつ、酸消費を40%減少させた。

## 【0061】

図7に示す試験では、過飽和が銅抽出を25%増大させ、かつ、酸消費を50%減少させた。

## 【0062】

これらの試験結果は、公知の酸素／水混合プロセスよりも優れている本発明の大きな利点を示した。あらゆる酸素飽和プロセスの操業コストの大部分は、酸素を水中に移動するために必要とされる電力消費であり、これも優れた性能の指標である。電力消費は通常は標準空気混和効率(SAE)によって表され、その単位は、加えられる1馬力毎に1時間当たりで使用される酸素のポンド数として表され、これは、5～6リットル／分の液体流量と138 kPa(20 psi)未満の圧力を用いてタイプIIIのモジュールを使用する後述の比較で使用される。

酸素の移動形態	SAE (#酸素／時間／馬力)
従来の機械的な移動	1.0以下
攪拌／表面空気混和	1.0以下
従来のミクロ気泡拡散	2.0～2.5以下
本発明	1.4～1.8

注) 出典:米国フロリダ州オーランドーのAquatic&Systems

## 【0063】

さらに、従来の気泡拡散器の場合には、一般的な経験則(Aquatic & Co System

s)が、使用される全酸素の1%以下ののみがタンク深さ1フィート当たりで吸収されるということを示すということに留意されたい。このことは、3m(10フィート)のタンクでは、使用される酸素の90%が大気中に散逸し、純粋な酸素が使用される場合には、このことはコストの著しい増加を意味する。これとは対照的に、本発明では、酸素の微視的部分が非常に長い時間期間にわたって水中に残留し、実際に、この時間期間は、酸素が消費されるプロセスにおける大気中への酸素の散逸がほとんど無視できるほど十分な長さを有するので、本発明ではこの問題は生じない。

#### 【0064】

本発明の他の実施形態では、中空の微孔性繊維は、目の粗いメッシュ構造の横糸を備えている。

#### 【0065】

液体入口6(図2)は、ケーシング2の内部に通じる丸いコーナー48を有し、気液混合物出口8は、ケーシング2の内部から通じる丸いコーナー50を有する。

#### 【0066】

本発明で使用できる他の気体は、例えば、SO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、F<sub>2</sub>及びClである。

#### 【0067】

本発明で使用されてもよい他の液体は、例えば、膜材料が撥ね返すことが可能なあらゆる酸、塩基、または、炭化水素である。

#### 【0068】

さらに別の例としては、本発明による方法は、他の気体を相容性の液体の中に吹き込むことに適用されるということを示してきた。相容性は、液体中における気体の一定の度合いの溶解度を含み、液体は膜材料によって撥ね返される。

#### 【0069】

例えば、水中に二酸化炭素を吹き込むために上述のタイプの同じ装置を使用する時には、吹き込み装置の直前の気体入口通路上に位置している質量流量計によって測定される吹き込みプロセス中の気体の消費が、吹き込まれる気体が酸素で

ある時の気体消費よりも約100倍多いということが観察されている。このことは、酸素に比較した場合の二酸化炭素の理論的な水中溶解度と、ヘンリーの法則とに一致している。従って、本発明による方法が他の水溶性気体にも外挿できるということが当業者に理解されるだろう。このことは、さらに、本明細書で説明した方法が例えばpH調整のような分野においても使用可能であることを示しているだろう。

#### 【0070】

さらに、本明細書で説明した装置のような装置が給水柱の底部に配置されて、その給水柱の静水頭の圧力よりもわずかに低い圧力に二酸化硫黄を吹き込まれる時と、その装置に対する二酸化硫黄の供給が後で停止される時に、気体通路上での圧力が低下し、このことが二酸化硫黄が水に吸収されていることを表示する。給水柱内の水の量が十分ならば、圧力が降下し続けて絶対真空に近づくだろう。二酸化硫黄が水中に極めて溶解しやすいので、このことも上述の理論と一致している。したがって、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>等のような溶存気体が、例えば鉱物溶脱用途において、重要な役割を果たすことが可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明を実証するために使用される装置の流れ図である。

##### 【図2】

図1に示す装置で使用される気体／液体接触装置の概略的な側断面図である。

##### 【図3】

束の形に巻かれる前の、図2に示す中空の微孔性繊維の束の一部分の端面図である。

##### 【図4】

図1から図3に示す装置を使用した試験によって得られた酸素移動データを表すグラフを示す。

##### 【図5】

時間に対してプロットした水中の酸素含量を表すグラフを示す。

##### 【図6】

図4のグラフに結果が示されている試験からの、酸素で飽和された水を使用する、採掘された銅のスラリーからの銅の抽出を表すグラフを示す。

【図7】

図4のグラフに結果が示されている試験からの、酸素で飽和された水を使用する、採掘された銅のスラリーからの銅の抽出を表すグラフを示す。

【図1】

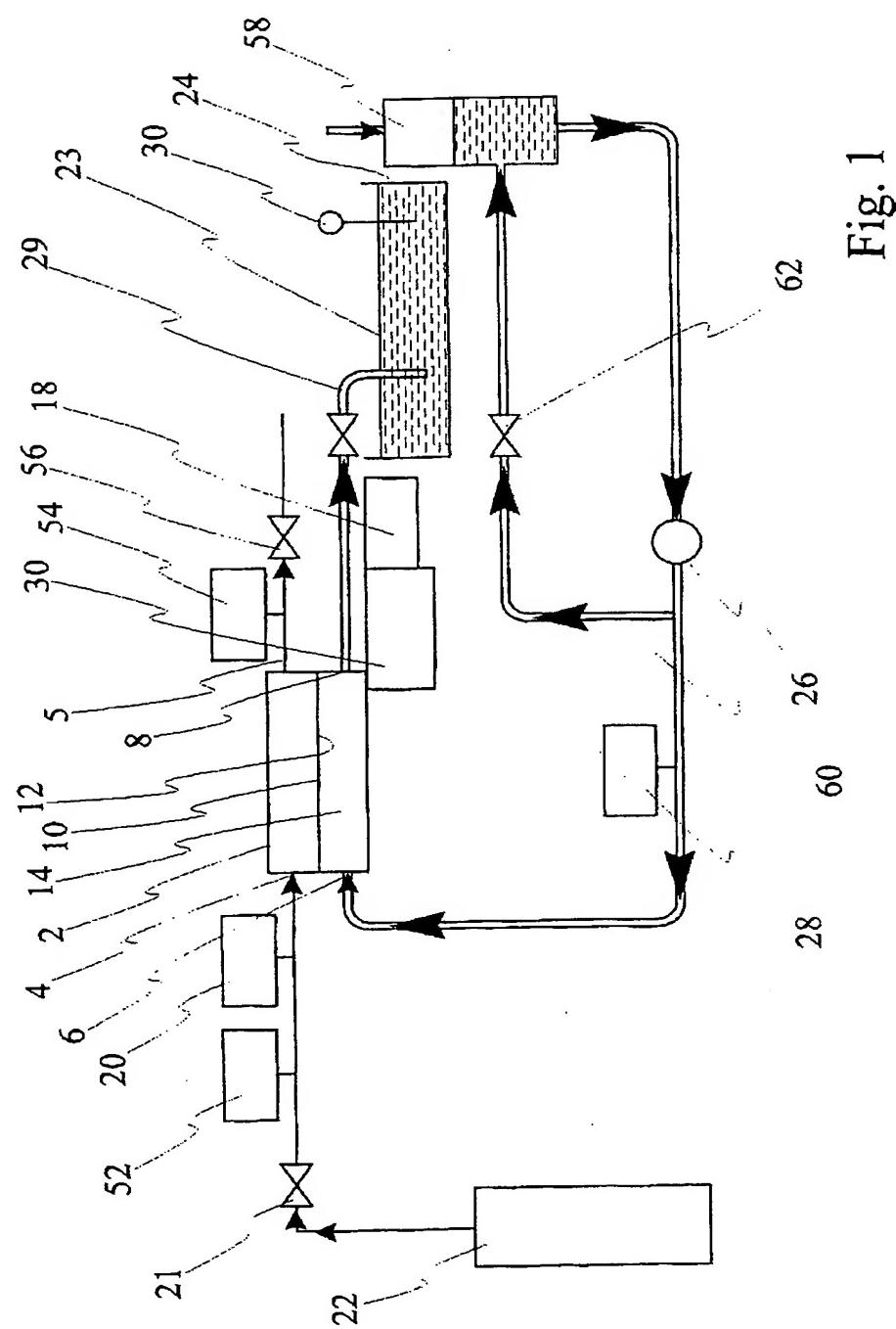


Fig. 1

【図2】

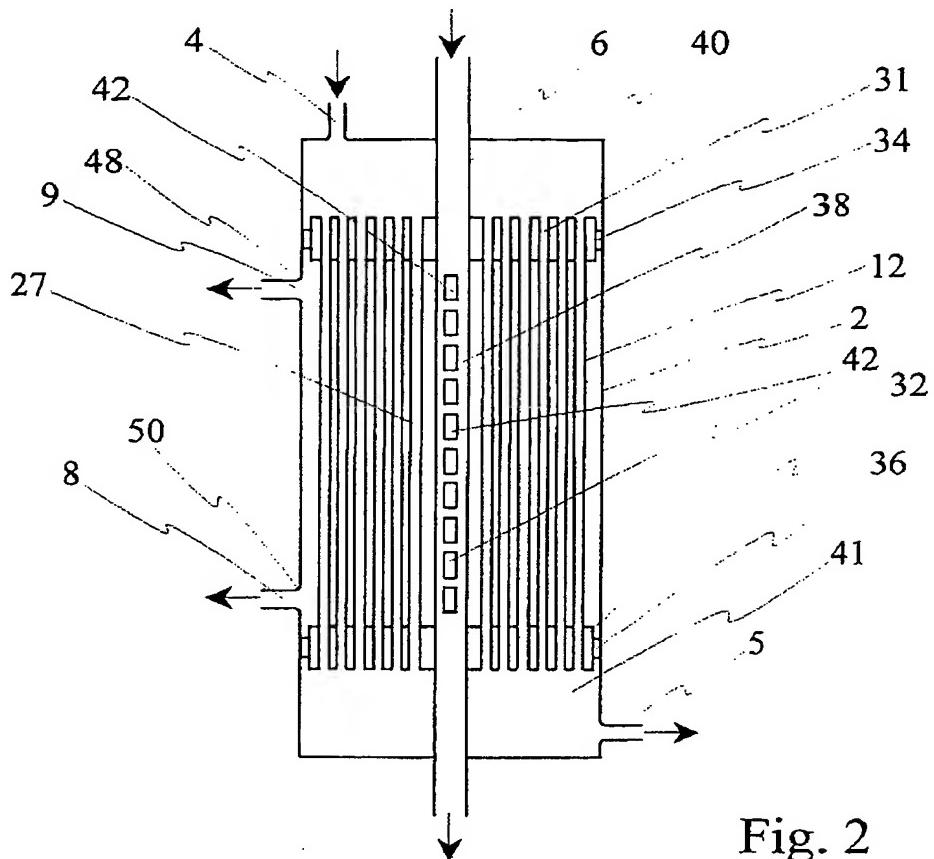


Fig. 2

【図3】

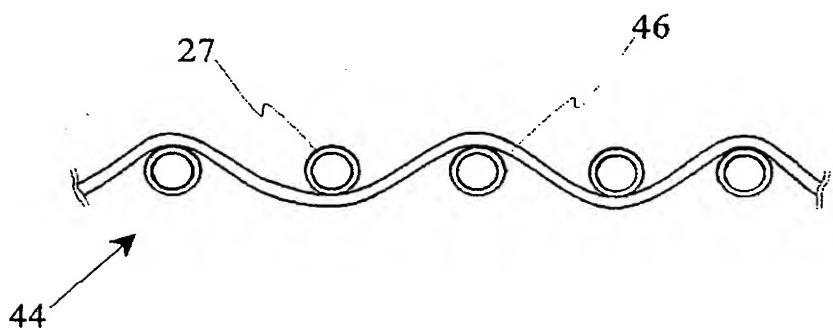


Fig. 3

【図4】

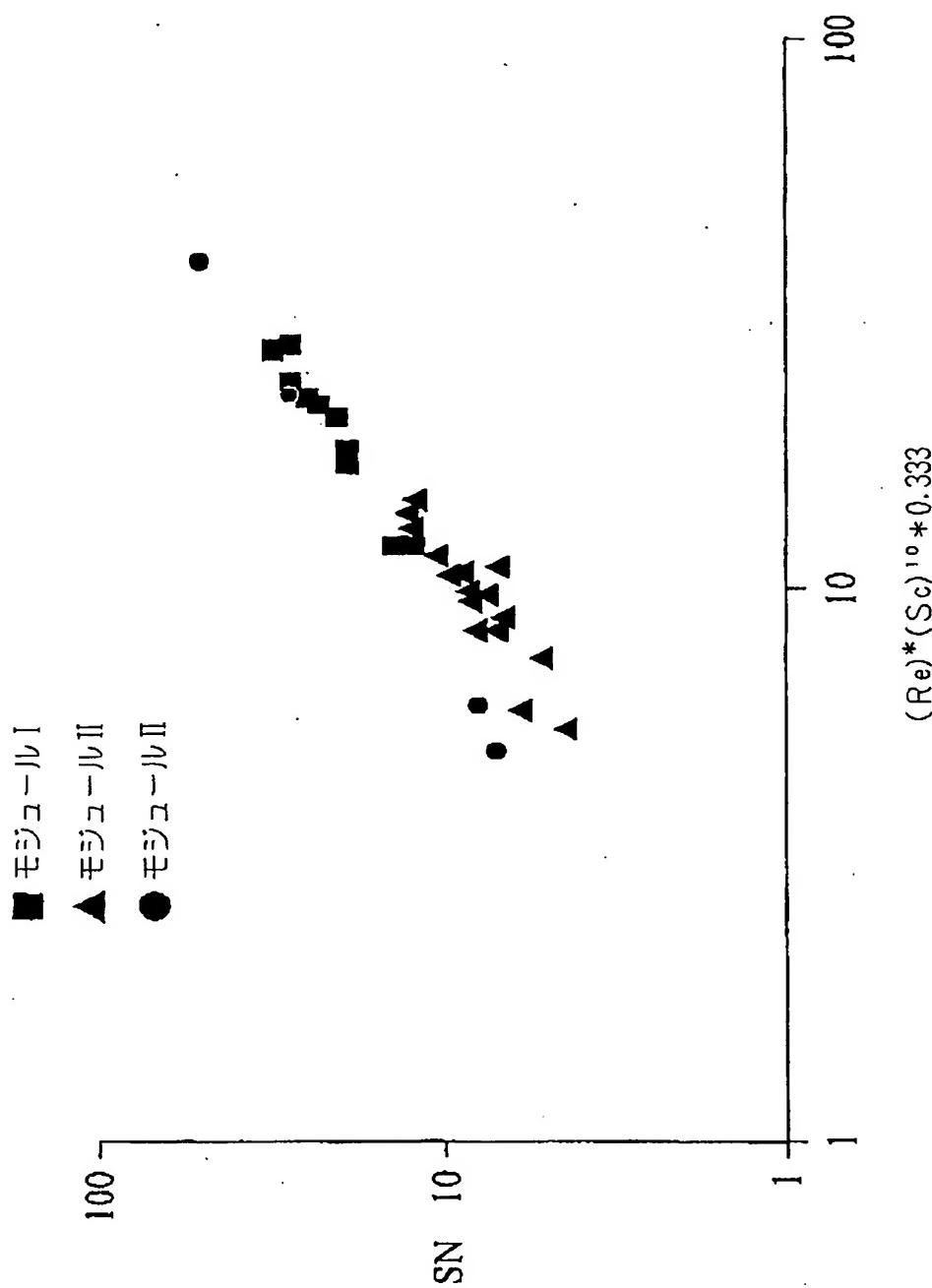


Fig. 4

【図5】

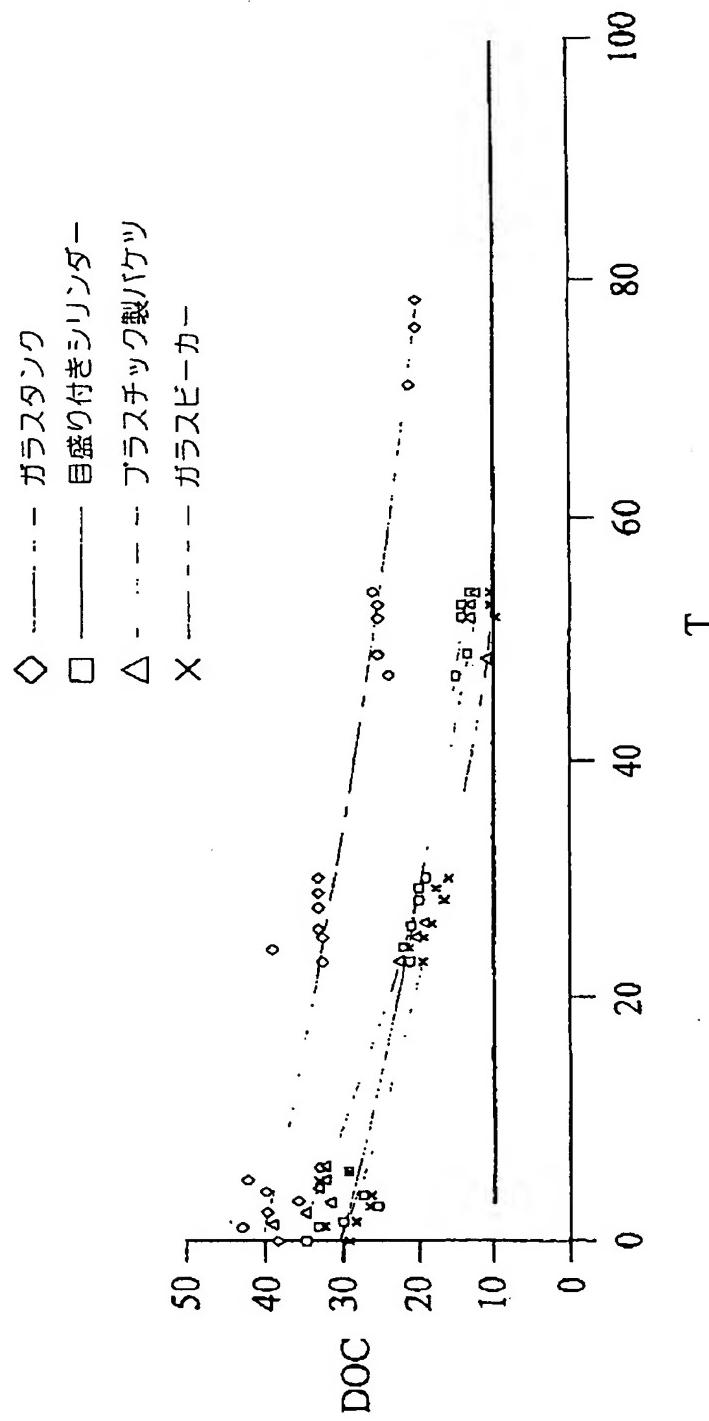


Fig. 5

【図6】

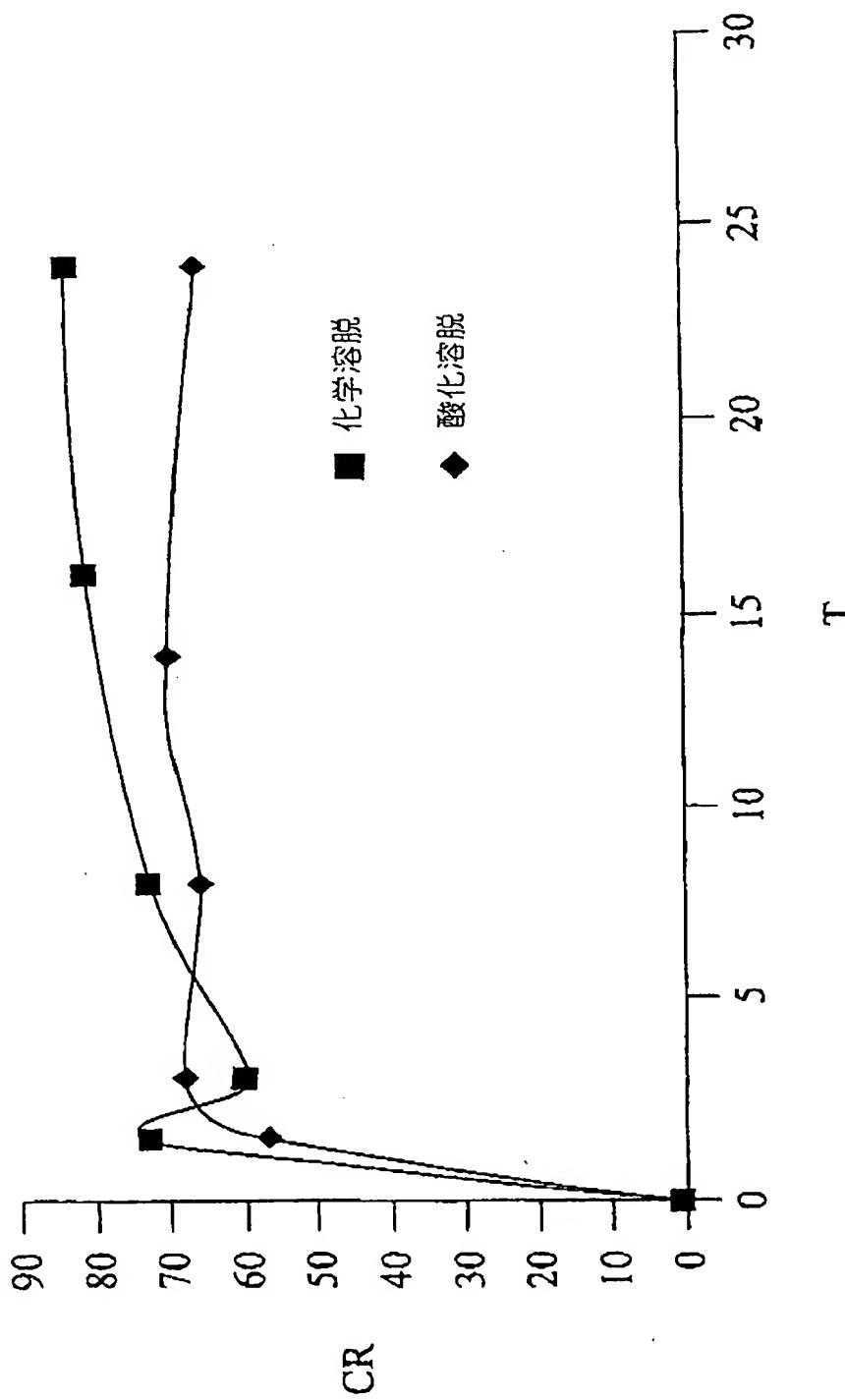


Fig. 6

【図7】

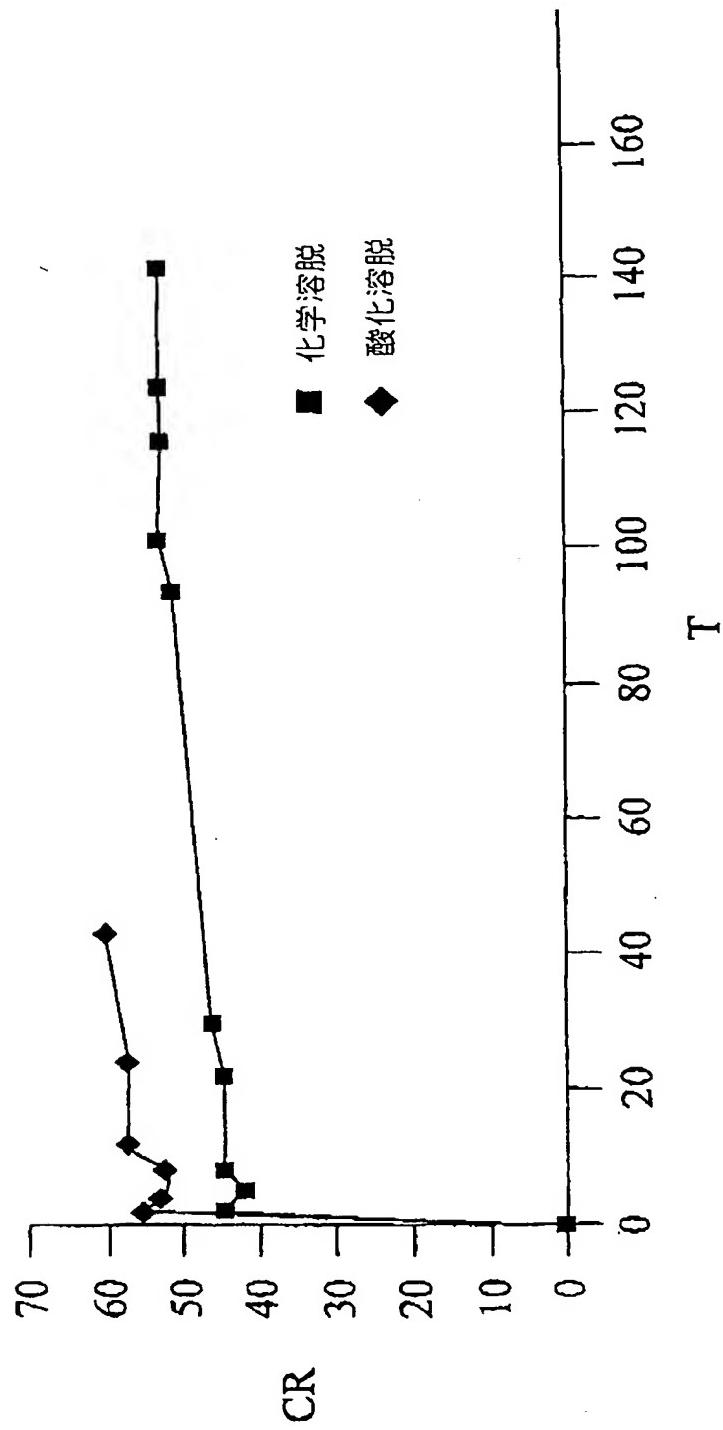


Fig. 7

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No  
PCT/CA 00/00514

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 B01F3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 B01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 732 142 A (PERMEA INC) 18 September 1996 (1996-09-18) abstract page 4, line 22-31 page 4, line 45-51 page 12, line 3-15; figure 6	1,2,6,7, 11,12,14
X	EP 0 470 377 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 12 February 1992 (1992-02-12) abstract column 4, line 52 -column 515; figure 1	1,2,6
X	US 4 950 431 A (RUDICK ARTHUR G ET AL) 21 August 1990 (1990-08-21) abstract column 4, line 13-31; figure 1	1,2,6
A	-/-	9

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*V\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 September 2000

Date of mailing of the international search report

04/10/2000

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5018 Patentstaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax. (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Hoffmann, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/CA 00/00514

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 032 524 A (BUENTEMEYER HEINO ET AL) 16 July 1991 (1991-07-16) column 1, line 31-41	1,6
X	US 4 268 279 A (SHINDO MIZUO ET AL) 19 May 1981 (1981-05-19) abstract column 3, line 23-27 example 1 claim 3	1,2,6,7
A	US 5 254 143 A (ANAZAWA TAKANDRI ET AL) 19 October 1993 (1993-10-19) the whole document	1,6

2

Form PCT/ISA/4210 (postulation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No  
PCT/CA 00/00514

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0732142	A	18-09-1996	JP 8276121 A US 5565149 A	22-10-1996 15-10-1996
EP 0470377	A	12-02-1992	DE 69109961 D DE 69109961 T JP 5023553 A US 5254143 A	29-06-1995 21-12-1995 02-02-1993 19-10-1993
US 4950431	A	21-08-1990	AU 619690 B AU 5812290 A BR 9006837 A CA 2034011 A EP 0432238 A JP 6038900 B JP 3503982 T PH 26597 A WO 9100137 A	30-01-1992 17-01-1991 06-08-1991 29-12-1990 19-06-1991 25-05-1994 05-09-1991 19-08-1992 10-01-1991
US 5032524	A	16-07-1991	DE 3535183 A AT 76899 T DE 3685579 A DE 3685579 D DK 279487 A WO 8702054 A EP 0240560 A JP 63501475 T	16-04-1987 15-06-1992 09-07-1992 09-07-1992 01-06-1987 09-04-1987 14-10-1987 09-06-1988
US 4268279	A	19-05-1981	JP 55001816 A CA 1120870 A FR 2428456 A GB 2025256 A, B NL 7904388 A	09-01-1980 30-03-1982 11-01-1980 23-01-1980 18-12-1979
US 5254143	A	19-10-1993	DE 69109961 D DE 69109961 T EP 0470377 A JP 5023553 A	29-06-1995 21-12-1995 12-02-1992 02-02-1993

---

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY,  
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I  
T, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ  
, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, K  
E, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW  
, EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, C  
U, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD  
, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN,  
IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, L  
K, LR, LS, LT, LV, MD, MG, MK, MN  
, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU,  
SD, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, T  
T, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW  
F ターム(参考) 4D006 GA35 HA02 JA03A JA03C

JA52A JB02 KA12 KA17

KE07Q KE30R MA01 MA22

MA24 MB10 PC80

4G035 AB28 AC26 AE13 AE17